Über die Chlormethylate aromatischer Aldehyde und Ketone

Von der
Technischen Hochschule zu Breslau
zur
Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs
genehmigte

Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Heinz Heinze
aus Schlehen (Posen)

1 9 3 2

Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W 10

Referent: Prof. Dr. F. Straus

Korreferent: Prof. Dr. Dr.-Ing. e. h. O. Ruff

Tag der mündlichen Prüfung: 22. Mai 1931

Sonderdruck aus „Liebigs Annalen" Band 493, Heft 3

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig 24

Als α-Methoxy-benzylchlorid bzw. α-Methoxy-cinnamylchlorid bezeichne ich die beiden homöopolaren Verbindungen I und II, die aus den Dimethylacetalen von Benzaldehyd und Zimtaldehyd leicht zugänglich sind.

$$C_6H_5.CH(OCH_3)_2 \longrightarrow \text{I } C_6H_5.CH(OCH_3)Cl$$

$$C_6H_5.CH:CH.CH(OCH_3)_2 \longrightarrow \text{II } C_6H_5.CH:CH.CH(OCH_3)Cl$$

Man muß sie demnach als die Muttersubstanzen der Diaryl-methoxy-alkylchloride III betrachten. Diese wurden, als polare farbige Salze, bei einer Reihe ungesättigter aromatischer Ketone vor einiger Zeit isoliert, und sind durch ihre genetische Verknüpfung mit den halochromen Salzen dieser Ketone, die sich von den entsprechenden Hydroxylverbindungen ableiten, für die Lösung dieses lang umstrittenen Konstitutionsproblems von Bedeutung gewesen.[1])

$$(C_6H_5.CH:CH\cdot)_2C(OCH_3)_2 \xrightarrow{HCl.HgCl_2} \text{III } [(C_6H_5\cdot CH:CH\cdot)_2C(OCH_3)]Cl\cdot HgCl_2$$

$$\uparrow CH_3OH$$

$$[(C_6H_5.CH:CH)_2C(OH)]Cl.HgCl_2$$

Es war bis jetzt aber nicht gelungen, die Chloride aus ihrer Bindung im Komplex zu lösen[2]); ob sie als solche beständig sind, ob sie selbst polar und farbig, oder nur als farb-

---

[1]) Vgl. A. **458**, 256 (1927).

[2]) Vgl. Straus und Heyn, A. **445**, 96 (1925).

lose homöopolare Moleküle auftreten, blieb daher unentschieden.[1]) Bezeichnet wurden sie als „Keton-alkylchloride" bzw. „Keton-halogen-alkylate". Das war einigermaßen berechtigt, obwohl ihre Bildung aus Keton und Halogenalkyl nicht nachzuweisen war, solange sie in den Komplexen nur als farbige Salze in Erscheinung traten, ist aber nicht mehr übertragbar auf einfachere Typen wie das Benzaldehyd-Derivat I, die farblose und destillierbare Flüssigkeiten darstellen. Man muß daher für die ganze Körperklasse zwischen der Auffassung als α-halogen-substituierte Äther und der als α-alkoxyl-substituierte Alkylchloride wählen. Ich habe mich für die letztere entschieden und möchte empfehlen, sie auch auf die rein aliphatischen Glieder auszudehnen, weil nicht der Äther-Sauerstoff, sondern das eigenartig modifizierte Verhalten der Kohlenstoff-Halogen-bindung das charakteristische Gepräge des Moleküls bestimmt. Die ganze Gruppe ist nicht sehr eingehend untersucht; Glieder der aromatischen Reihe mit unmittelbar von Phenyl oder Cinnamenyl gebundenem — $HC(OCH_3)Cl$ sind überhaupt noch nicht dargestellt. Auf diese kam es an.

Für ihre Isolierung ist die klassische Methode, Zusammenwirken von Aldehyd, Alkohol und Chlorwasserstoff, ebensowenig geeignet, wie die Umsetzung der Acetale mit Chlorwasserstoff, da sie in beiden Fällen nur als Bestandteile eines Gleichgewichts entstehen. Brauchbar ist die zuerst von Geuther[2]) vorgeschlagene irreversibel verlaufende Umsetzung der Acetale mit Phosphorpentachlorid, die z. B. für die Darstellung des Diphenyl-methoxy-methylchlorids $(C_6H_5)_2 \cdot C(OCH_3)Cl$ (IV) das beste Verfahren darstellt; die günstigsten Ergebnisse erhält man aber bei den Acetalen der aromatischen Aldehyde mit Acetylchlorid:

$$C_6H_5.CH(OCH_3)_2 + CH_3.C:O.Cl = C_6H_5.CH(OCH_3)Cl + CH_3.C:O.OCH_3$$

Auf diese eigenartige Möglichkeit hat zuerst Mylo[3]) auf-

[1]) A. **458**, 277 (1927). [2]) A. **218**, 38 (1883).

[3]) B. **44**, 3212 (1911); außer diesen kurzen, nur an einem Beispiel durchgeführten Angaben, liegt weiteres Material, wie mir Herr A. Wohl auf meine Anfrage mitteilte, nicht vor. Herr Mylo ist im Weltkriege gefallen.

merksam gemacht; die in der aliphatischen Reihe nach seinen Angaben, die ich bestätigen könnte, notwendige Katalysierung der Reaktion mit Kupfer ist bei Acetalen aromatischer Aldehyde nicht nötig und auch nicht zu empfehlen. Immerhin wurden gelegentlich sehr eigentümliche Beobachtungen über individuelle mangelnde Aktivität einzelner Acetylchlorid-Präparate gemacht, die sich aber durch einen kleinen Zusatz von Thionylchlorid ausgleichen ließen. Nur mit Benzophenon-dimethylacetal verläuft die Umsetzung auch dann zu träge, um als Methode in Betracht zu kommen.

Es bestehen für die Reindarstellung aromatischer α-Methoxy-alkylchloride zwei Schwierigkeiten: ihre Feuchtigkeitsempfindlichkeit und der thermische Zerfall. Gegen die erstere muß man sich mit einer besonderen experimentellen Technik schützen. Es bleibt überraschend, wie stark das am gleichen Kohlenstoff haftende Methoxyl die Umsetzungsgeschwindigkeit des Halogens steigert. Während bei der Prüfung nach einer öfters für derartige Vergleiche herangezogenen Methode, Schütteln der ätherischen Lösung mit Wasser, nach früheren Befunden[1]) Benzylchlorid in 170 Stunden kaum merklich hydrolisiert wird, ist mit α-Methoxy-benzylchlorid in 5 Sekunden die Umsetzung quantitativ, so daß eine Zeitkurve überhaupt nicht aufzunehmen ist. Diese Rückverwandlung in den Aldehyd über das Halbacetal und die ebenso rasch und glatt erfolgende Rückbildung des Acetals mit Methylat

$$R.CHO + CH_3OH \longleftarrow [R.CH(OCH_3)(OH)] \xleftarrow{H_2O} R.CH(OCH_3)Cl \xrightarrow{NaOCH_3} R.CH(OCH_3)_2$$

bieten in der Bestimmung des dabei austretenden Halogens die sicherste Prüfung des Reinheitsgrads der Präparate.

Der thermische Zerfall in Aldehyd und Chlormethyl: $R.CH(OCH_3)Cl \rightarrow R.CHO + CH_3Cl$ verläuft bei tertiärer Bindung der Gruppe $-CH(OCH_3)Cl$ ebenfalls recht glatt und kann sogar zu einer annähernden volumetrischen Gehaltsbestimmung der Präparate benutzt werden. Er ist inzwischen auf seine Abhängigkeiten hin genauer messend verfolgt

[1]) Straus und Hüssy, B. 42, 2180 (1909).

worden. Hier interessiert vorerst von den Ergebnissen nur, daß die Zerfallsgeschwindigkeit eine recht scharf charakterisierte individuelle Konstante der einzelnen Chloride darstellt, auf der ihre Destillierbarkeit und damit bis jetzt die einzige Möglichkeit ihrer Reinigung beruht. Sie ist in einem guten Hochvakuum eben noch möglich beim α-Methoxybenzylchlorid, das unter diesen Bedingungen bei 71—72°, also wesentlich höher als der Aldehyd und sein Dimethylacetal, siedet; allerdings nicht ganz unzersetzt, so daß über einen Gehalt von 98 Proc. nicht hinauszukommen ist. Beim α-Methoxy-cinnamyl-chlorid (II) ist man dagegen gezwungen, sich mit einem Rohprodukt von etwa 92 Proc. Gehalt zu begnügen, wie es nach dem Abpumpen von überschüssigem Acetylchlorid und Essigester hinterbleibt — auch hier hat die später exakt bestimmte Zerfallsgeschwindigkeit diesen präparativen Befund bestätigt —, und erst recht ist das der Fall beim α-Methoxy-diphenyl-methylchlorid (IV). Der früher festgestellte analoge Zerfall der „Alkylchloride" ungesättigter Ketone ist also keine isolierte Erscheinung, sondern findet sich, wenn auch in anderem Temperaturgebiet, bei den einfacheren Gliedern der Reihe wieder.

Die Fähigkeit zur Bildung komplexer Salze mit Metallchloriden ist bei den Abkömmlingen der beiden Aldehyde bereits vorhanden. Zur Prüfung eignet sich wieder am besten Quecksilberchlorid, da mit Zinntetrachlorid anscheinend Veränderungen in anderer Richtung nebenher gehen.[1]) Bei α-Methoxy-benzyl-chlorid ist sie noch nicht sehr ausgeprägt: das hier farblose Salz ist auch in gesättigter ätherischer Quecksilberchloridlösung noch unter Dissoziation löslich und kommt darin erst mit starkem Überschuß der organischen Komponente zu teilweiser Abscheidung. Es enthält überschüssige Moleküle Quecksilberchlorid, 4—5, im Komplex gebunden, ähnlich wie Diphenyl-methoxy-methylchlorid[2]), das ihm in der geringen Neigung zur Bildung polarer Formen noch nahe

[1]) Vielleicht im Zuge einer intermolekularen Friedel-Craftsschen Synthese; vgl. H. Fischer und Riedl, A. **482**, 214 (1930).

[2]) Straus u. Blankenhorn, A. **415**, 252 (1917).

steht. α-Methoxy-cinnamylchlorid bildet dagegen bereits ein schwer lösliches, prachtvoll *gelbes* Komplexsalz von normaler Zusammensetzung: $[C_6H_5\ CH:CH.CH(OCH_3)]Cl.HgCl_2$ (V), das zu den farbigen, noch beständigeren Salzen der ungesättigten Ketone überleitet, und zu seinem Nachweis benutzt werden kann. Daß Phenyl und darüber hinaus Cinnamenyl als Substituenten die Kohlenstoff-Halogenbindung zur Polarität hindrängen, ist aus zahlreichen Beispielen aus der Chemie phenylierter Methane, der ungesättigten aromatischen Ketone und ihrer anormalen Ketochloride bekannt. Nicht so eindeutig erwiesen war dieser Zusammenhang bis jetzt für das Methoxyl: er ergibt sich aus dem Vergleich mit Benzylchlorid und Cinnamenylchlorid, also parallel der früher hervorgehobenen gesteigerten Umsetzungsgeschwindigkeit des Halogens. Ob es in stark ionisierenden Lösungsmitteln bereits zur Ionenbildung kommt, diese einfachen aromatischen α-Methoxyalkyl-chloride also schon Leitfähigkeit zeigen, ist noch zu prüfen.[1]) Es wäre denkbar, wenn man den qualitativ zweifellos ganz gleich gerichteten Einfluß des kernsubstituierenden Methoxyls auf die unmittelbar oder über eine konjugierte offene Kette an Phenyl gebundene Gruppe — CHCl — betrachtet, der sich ja ebenfalls nach erhöhter Umsetzungsgeschwindigkeit, Leitfähigkeit und Beständigkeit der Salze auswirkt.

α-Methoxyl-benzylchlorid reagiert unter starker Selbsterwärmung mit reaktionsfähigem Methylen. Unter Austritt von Chlorwasserstoff und Methylalkohol entstehen die bekannten Benzylidenverbindungen: mit Aceton ein Gemenge von Mono- und Dibenzalaceton, mit Acetophenon, das besonders glatt reagiert, Benzalacetophenon.

$$C_6H_5.CH(OCH_3)Cl + CH_3.CO.C_6H_5 \longrightarrow C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_5 + HCl + CH_3OH$$

Die Umsetzung muß sehr rasch erfolgen, da der entstehende Methylalkohol durch Acetalbildung die Hälfte des Chlorids verbrauchen könnte. Theoretisch ist sie für das

---

[1]) Bei Benzylchlorid und Diphenylchlormethan ist Leitfähigkeit nicht nachzuweisen; vgl. Straus und Dützmann, J. pr. **103**, 7 (1921).

Verständnis der kondensierenden Wirkung des Chlorwasserstoffs nicht ohne Interesse; denn sie beweist, daß, wie schon Claisen vermutete[1]), α-Oxy-benzyl-chlorid $C_6H_5.CH(OH)Cl$ hierbei das Zwischenprodukt bildet. Nur ist nach meinen Erfahrungen mit dem Methyläther zu folgern, daß nicht das Hydroxyl, wie Claisen anzunehmen geneigt war, sondern das Halogen den weiteren Eingriff vermittelt; tatsächlich beobachtet man sofort den Austritt von Chlorwasserstoff. Praktische Bedeutung hat die Reaktion gegenüber den üblichen Kondensationsmethoden nicht. Das wäre der Fall, wenn sich auf dem Umweg über das Diphenyl-methoxy-methyl-chlorid das so schwer kondensierbare Benzophenon in Reaktion bringen ließe; Phenyl-benzal-acetophenon entsteht aber daraus mit Acetophenon nur in ganz untergeordneter Menge neben viel Dypnon und Triphenyl-benzol, die aus dem Keton allein gebildet sind.[2]) Ob sie neue Zugangswege zu den teilweise recht schwer zugänglichen substituierten Zimtaldehyden erschließt, bleibt noch zu untersuchen. Acetaldehyd wurde mir von α-Methoxy-benzylchlorid auch in ätherischer Lösung nur zu Paraldehyd polymerisiert. Bringt man aber beide Komponenten in gesättigter Quecksilberchloridlösung zusammen, so erscheint langsam das erwähnte gelbe Komplexsalz des *α-Methoxy-cinnamyl-chlorids* (V). Es ist bei der starken Kondensationsfreudigkeit des Acetaldehyds wenig wahrscheinlich, daß es erst einer Aktivierung des Methoxy-benzylchlorids durch den Komplexbildner bedarf; viel eher dürfte in der Lösung die Polymerisation des Aldehyds auf irgendeine Weise gehemmt sein. Da unter gleichen Konzentrationsverhältnissen mit der molaren Menge Chlorwasserstoff aus Benzaldehyd und Acetaldehyd Zimtaldehyd nicht gebildet wird,[3]) so beweist das Auftreten des Salzes zunächst

[1]) B. **14**, 2464 (1881) und A. **218**, 180 (1883).

[2]) Möglicherweise auf dem späterhin geschilderten Weg über das Phenyl-methyl-methoxy-methylchlorid $C_6H_5(CH_3.)C(OCH_3)Cl$.

[3]) Da hierbei Wasser entsteht, das α-Methoxybenzylchlorid zu Benzaldehyd verseift, so könnten kleine Mengen beigemengten Aldehyds gleichsam katalytisch eine Zimtaldehydbildung auf diesem Wege bewirken, eine direkte Kondensation des Chlorids also vortäuschen.

einmal, daß tatsächlich α-Methoxy-benzylchlorid mit Acetaldehyd in Reaktion getreten ist.

Die zufällige Beobachtung, daß der gebildete Zimtaldehyd als α-Methoxy-cinnamylchlorid in Erscheinung tritt, war nur durch eine nachträgliche Umsetzung mit noch unverändertem α-Methoxy-benzylchlorid in folgender Weise zu deuten:

$$C_6H_5.CH{:}CH.CHO + C_6H_5.CH(OCH_3)Cl \longrightarrow C_6H_5.CH{:}CH.CH(OCH_3)Cl + C_6H_5.CHO$$

Tatsächlich hat man nur nötig, beide Komponenten in ätherischer Quecksilberchlorid-lösung zusammenzugeben, um sofort das gelbe Komplexsalz in reichlicher Ausbeute zu erhalten; es ist seine bequemste Darstellung.[1]) Daß es hierbei zu einer Abspaltung bzw. Wiederanlagerung von Methylchlorid kommt, läßt sich ausschließen. Es ist früher schon an ungesättigten Ketonen mit sehr reaktionsfähigem Carbonyl, wo zudem die tieffarbigen und schwer löslichen Komplexsalze des zugehörigen Methoxy-alkylchlorids einen recht sicheren Nachweis zuließen, festgestellt worden, daß Chlormethyl sich an ihr Carbonyl nicht anlagern läßt.[2]) Ich habe jetzt erneut Lösungen von Benzaldehyd in flüssigem Chlormethyl monatelang stehen lassen und bei der Umsetzung mit Methylat auch bei größeren Ansätzen kein Acetal nachweisen können. Selbst unter diesen günstigen Bedingungen kommt es also auf diesem Wege nicht zur Bildung von α-Methoxy-benzylchlorid.

In Wirklichkeit wirkt bei den geschilderten Ansätzen das

---

[1]) Ich machte die merkwürdige Beobachtung, die übrigens diesen ganzen Reaktionskomplex erschlossen hat, daß das gelbe Salz auch aus ätherischen Lösungen von α-Methoxybenzylchlorid und Quecksilberchlorid *ohne* Zugabe von Acetaldehyd bei längerem Stehen ausfiel. Wesentlich ist hierfür Luftzutritt. Es kommt zu einer auffallend schnellen Autoxydation des Äthers unter reichlicher Bildung von Acetaldehyd, der dann in Reaktion tritt. Tastversuche zeigten, daß sie nur eintritt, wenn Benzaldehyd, Chlorwasserstoff und Quecksilberchlorid gleichzeitig in der Lösung enthalten sind; der Aldehyd ist aus dem Destillationsvorlauf als Nitro-phenylhydrazon abzuscheiden. Die weitere Verfolgung möchte ich mir ausdrücklich vorbehalten.

[2]) Straus und Heyn, A. **458**, 277 (1927).

Metallsalz nur als Störer eines überaus merkwürdigen Gleichgewichtes,

$$C_6H_5.CH(OCH_3)Cl\ (A) + C_6H_5.CH:CH.CHO \rightleftharpoons C_6H_5.CHO + C_6H_5.CH:CH.CH(OCH_3)Cl\ (B)$$

das von beiden Seiten aus erreicht werden kann, und das man unverfälscht am besten von unverdünnten molaren Mischungen der beiden Substanzpaare ausgehend studiert, die unter Erwärmung miteinander in Reaktion treten. Es hat sich schon nach 5 Minuten sehr weitgehend eingestellt und wurde nach 24 Stunden von beiden Seiten aus in recht guter Übereinstimmung wiederholter Versuche bei einem Mischungsverhältnis von 59 Proc. Chlorid A mit 41 Proc. Chlorid B festgestellt.

Der Weg zu einer einigermaßen quantitativen Aufarbeitung des Gemisches ist nur sehr mühsam gefunden worden; allerdings sind manche der mit den Kontrollversuchen verknüpften Beobachtungen auch darüber hinaus wertvoll. Chlorid B ist nicht destillierbar; man muß daher zunächst die beiden Chloride in die zugehörigen Acetale umwandeln und kann dann, nach Entfernung der freien Aldehyde mit üblicher Methodik, diese auseinanderdestillieren. Die Siedepunkte unterscheiden sich genügend; statt verlustreicher Reindestillation habe ich eine günstigste Fraktionsgrenze empirisch ermittelt und den quantitativ ermittelten Methoxylgehalt der beiden Fraktionen der Berechnung auf Reinacetal zugrunde gelegt. Die Schwierigkeit liegt in der so einfach erscheinenden Umwandlung in die Acetale; ich mußte feststellen, daß in alkoholischer Lösung selbst bei starkem Überschuß und hoher Konzentration des Methylats durch lokal saure Reaktion eine teilweise Acetalisierung auch der beigemengten freien Aldehyde nicht zu vermeiden ist; erst als ich die Umsetzung in stark gekühltem Petroläther mit vollkommen alkoholfreiem Methylat vornahm, blieb sie aus. Störende Nebenreaktionen sind jetzt nur noch eine geringe Abwandlung des Benzaldehyds nach Cannizarro, die vernachlässigt werden darf, und die Bildung brauner Produkte aus Zimtaldehyd durch das Alkali, die die restlose Erfassung der höher siedenden Acetalfraktion erschweren. Die Arbeitsverluste, an Gemischen von Acetal und zugehörigem Aldehyd festgestellt, sind für beide Acetale von fast gleicher Größenordnung, treffen also wieder das in geringerer Menge vorhandene Zimtaldehydderivat etwas schwerer.

Tatsächlich spielen etwa notwendige Korrekturen an den Zahlenwerten eine untergeordnete Rolle neben dem Nachweis eines derartigen Gleichgewichts überhaupt. Es war noch denkbar, daß die Reaktion erst *nach* der Umwandlung in die Acetale, also zwischen diesen und den freien Aldehyden einsetzt:

$$C_6H_5.CH(OCH_3)_2 + C_6H_5.CH:CH.CHO \rightleftharpoons C_6H_5.CHO + C_6H_5.CH:CH.CH(OCH_3)_2$$

Ein solcher Umsatz läßt sich zwar nachweisen, aber auch nach Wochen nur bis zu einem so kleinen Ausmaß, daß er den geschilderten, derart rasch sich einstellenden Gleichgewichten unmöglich zugrunde liegen kann. Es muß sich also wieder nur um eine Reaktion zwischen Aldehyd und α-Methoxyalkylchlorid handeln[1]), ebenso wie bei den den Ausgangspunkt bildenden Versuchen in ätherischer Lösung, bei denen das neu gebildete Chlorid als Komplexsalz abgefangen wurde.

Derartige Gleichgewichte finden sich zwischen anderen Paarungen von Aldehyden wieder; es ist aber nicht möglich gewesen, wie ich anfangs hoffte, auf dem jeweils im Gleichgewicht sich einstellenden Mengenverhältnis der beiden Chloride eine Ordnungsreihe der Aldehyde aufzubauen. Schon die vorgenommenen Stichproben zeigen, daß die Verhältnisse selten experimentell so günstig liegen, wie bei der Paarung Benzaldehyd–Zimtaldehyd, und daß Umstände, wie die Flüchtigkeit der Acetale oder Nebenreaktionen, eine nur einigermaßen quantitative Auswertung nicht mehr zulassen.

Noch verhältnismäßig günstig steht es bei der Kombination Benzaldehyd-n-Butyraldehyd, wo wenigstens qualitativ, wieder durch Überführung in die Acetale, die in beiden Richtungen verlaufende Umsetzung nachgewiesen werden konnte:

$$C_6H_5.CH(OCH_3)Cl + CH_3.(CH_2)_2.CHO \rightleftharpoons C_6H_5.CHO + CH_3.(CH_2)_2.CH(OCH_3)Cl$$[2])

Die störende, mit längerer Versuchsdauer immer mehr hervortretende Nebenreaktion ist hier die Kondensation beider Methoxyalkylchloride mit dem α-ständigen Methylen des Butyraldehyds. Der Einwand, daß sie allein stattfindet, und die Acetale erst sekundär durch den hierbei freiwerdenden Alkohol und Chlorwasserstoff aus den Aldehyden entstehen, ist schon durch die Ausbeuten zu entkräften, da der so gebildete Methylalkohol höchstens für ein halbes Mol ausreicht.

Ungünstiger verhält sich schon *Crotonaldehyd*, bei dem anscheinend die Methylgruppe die Rolle des sehr kondensationsfreudigen Partners

[1]) Inzwischen haben die erwähnten Messungen der Zerfallsgeschwindigkeit der beiden Methoxy-alkyl-chloride auf ganz unabhängigem Wege eine Bestätigung dieser Auffassung gebracht.

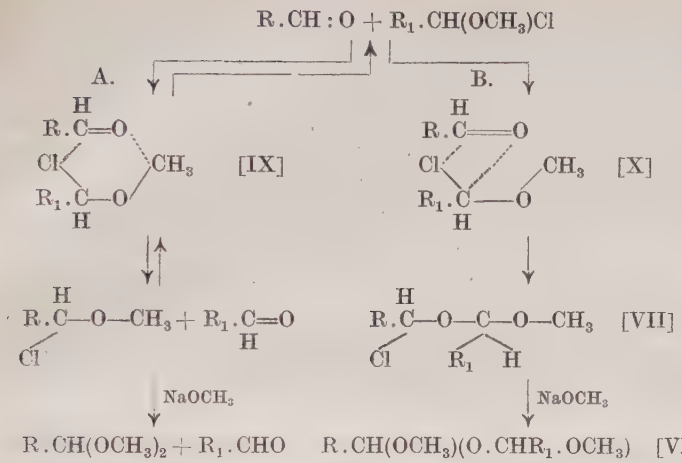
[2]) Über das bisher nicht bekannte α-Methoxy-butylchlorid wird in anderem Zusammenhang berichtet.

spielt[1]), und wo die Ausbeuten daher sehr schlecht werden; ich mußte mich in diesem Fall mit der Feststellung eines Umsatzes in einer Richtung (α-Methoxybenzylchlorid + Crotonaldehyd) begnügen. Ganz enttäuscht haben Versuche, in der Umsetzung mit α-Methoxy-benzylchlorid einen bequemen Zugang zu den „Alkylchloriden" der ungesättigten aromatischen Ketone zu erschließen. Nur mit Benzalacetophenonen ließ sich das diesem zugehörige Chlorid in geringer Ausbeute als Komplexsalz isolieren; Dibenzal- und Dianisalaceton bilden zwar tieffarbige Lösungen, ihre Alkylchloride waren aber nicht nachzuweisen.

Schließlich habe ich auch auf das gewöhnlich als Monochlor-dimethyläther bezeichnete Methoxy-methylchlorid $H_2CCl(OCH_3)$ (VI) zurückgegriffen, das möglicherweise auf dieser Grundlage ein gelegentlich praktisch brauchbares Acetalisierungsmittel sein konnte. Das ist nicht der Fall. Schließt man wieder aus den isolierten Acetalen rückwärts auf die Bestandteile des Gleichgewichts, so wird mit Benzaldehyd tatsächlich α-Methoxy-benzylchlorid gebildet; seine Menge nimmt aber mit der Zeit *ab* und an seiner Stelle erscheint ein zweites Chlorid (VII), dem als Acetal das Benzaldehyd-methyl-methoxymethyl-acetal (VIII) entspricht. Das Chlorid VII übersteht auch die Destillation im Hochvakuum nur zum geringen Teil und zerfällt wesentlich in Benzaldehyd und Chlormethyl; das Acetal VIII ist unzersetzt destillierbar, nur äußerst säure-empfindlich und spaltet sich quantitativ in die beiden Aldehyde und Methylalkohol. Das reversible Gleichgewicht A wird also hier überlagert von einer zweiten irreversiblen Umsetzung B zwischen den beiden Partnern, deren innere Verwandtschaft auf der einen, deren andersartige Endprodukte bedingende Verschiedenheit auf der andern Seite sich am deutlichsten ergibt, wenn man für die Vorprodukte (IX und X) auf Grund der Dipole der reagierenden Moleküle eine Formulierung versucht (S. 11).

Jedesmal also Anlagerung an dem stark induzierten Dipol des Carbonyls, auf der Seite des Chlorids bei B mit dem Dipol $\underset{-}{Cl}-\underset{+}{C}-$, bei A mit den endständigen Atomen der alternierend polaren Kette $\underset{-}{Cl}-\underset{+}{C}-\underset{-}{O}-\underset{+}{C}-$, beide Vorgänge etwa gleichend dem Nebeneinanderlaufen von 1,2- und 1,4-Addition bei

[1]) Vgl. hierzu Kuhn und Ishikawa, B. **64**, 2347 (1931).



konjugierten ungesättigten Systemen. A entspricht dem zwischen den beiden aromatischen Partnern, und zwischen Benz- und Butyraldehyd sich abspielenden Vorgang; das Versagen der ungesättigten Ketone mit ihrem stark polaren Carbonyl erscheint jetzt begründet in einem wesentlich einseitigen Zerfall eines Vorproduktes nach A.

Reaktion B, die bisher nur mit Methoxy-methylchlorid (R_1=H) realisiert wurde, entspricht dem Schema einer Addition von Chlormethyl an Carbonyl, $>C^{-O.CH_3}_{Cl}$, die mit Chlormethyl allein nicht gelingt.[1]) Ich sehe in dem Mono-chlordimethyläther und den davon abzuleitenden α-Methoxy-alkylchloriden im Sinne Meerweins[2]) aktivierte Halogen-alkyle mit durch Induktion stark polar gewordener Kohlenstoff—Halogenbindung und setze den Einfluß des am gleichen Kohlenstoff gebundenen Methoxyls in Parallele mit der Wirkung, die sonst mit Metallchloriden, wie $AlCl_3$ oder $SnCl_4$, also durch Komplexbildung, zu erzielen ist[3]); eine Addition an

---

[1]) *Acyl*chloride vermögen sich an Aldehyde direkt zu addieren; vgl. die Lit. bei Beilstein; ferner Claisen, B. **14**, 2475 (1881). Der Bildung der Methoxy-alkylchloride aus den Acetalen mit Acetylchlorid liegt ebenfalls die Reaktionsfolge B zugrunde.

[2]) Meerwein und Hinz, A. **484**, 1 (1930).

[3]) Vgl. hierzu die Addition von Halogenalkylen an Kohlenoxyd bei H. Hopf, B. **64**, 2739 (1931).

genügend reaktionsfähige einfache oder konjugierte Äthylenbindungen scheint mir daher durchaus möglich und ich bin mit solchen Versuchen beschäftigt. Schließlich ergeben sich aus dieser Auffassung manche Beziehungen zur Chemie der Allyl-halogenide, z. B. aus der beiden Reihen eigentümlichen Umsetzung mit Grignard-verbindungen unter Austritt von Magnesiumhalogenid, d. h. ein Parallelgehen von Vinyl-rest und Methoxyl in ihrer Wirkung auf das Halogen.

Der stark aktivierende Einfluß von Methoxyl bzw. Hydroxyl auf potentiell polare Bindungen scheint mir aber weiterhin in einem recht großen Tatsachengebiet zum Ausdruck zu kommen, besonders wenn man, wie es von Auwers[1]) mit Recht betont, die Kohlenstoff–Halogenbindung der Bindung Kohlenstoff-Hydroxyl (bzw. Methoxyl) an die Seite stellt. Ich rechne dahin, um nur einiges hervorzuheben, aus der Chemie der Acetale ihre leichte Bildung aus den Halbacetalen, die demnach als Ersatz von Hydroxyl durch Methoxyl, nicht Wasserstoff durch Methyl, erscheint, den leichten Umsatz einer der beiden Äthergruppen in den Acetalen, den direkten Austausch eines Alkoxyls der Acetale und Orthoester gegen das Radikal einer Magnesium-organischen Verbindung und damit identisch, das Weiterreagieren der primären Addukte an Ester zu den Magnesiumverbindungen tertiärer Alkohole, aber auch manche Eigentümlichkeit aus der Chemie der Kohlehydrate. Weiterhin die Reaktionsfähigkeit der Sulfogruppe in den Oxy-sulfonsäuren aus Aldehyden und Bisulfit, die leichte Substituierbarkeit der Äther in der 1-Stellung u. a. m. Betrachtet man letzten Endes die geschilderte Kondensation der α-Methoxy-alkylchloride mit reaktionsfähigem Methylen als eine Addition an die Doppelbindung der Enolform, eine Auffassung, die als Arbeitshypothese durchaus berechtigt erscheint, so ergeben sich Beziehungen zur alkalischen Kondensation der Aldehyde, die als analoge Addition der Aldehydhydrate erscheint und eine sie beweisende Addition von Acetalen unter günstigen Bedingungen nicht unmöglich erscheinen läßt; man wird nur

[1]) B. **64**, 533 (1931).

mit abnehmender Additionsfreudigkeit in der Reihenfolge $—CH(OCH_3)Cl— > .CH(OH)_2 > .CH(OCH_3)_2$ zu rechnen haben.

Beschreibung der Versuche.

Allgemeines.

Man bewerkstelligt am besten schon den Umsatz in einem Fraktionierkolben, der dann weiterhin an eine Spinne mit hochvakuumdicht eingeschliffenen Vorlagen angesetzt wird. Die zur Aufnahme der Hauptfraktion bestimmte größte mit konisch zulaufendem Boden enthält mehrere vorher gewogene größere Ampullen und, für analytische Zwecke, einige etwa $^1/_2$ ccm fassende Kugeln, alle mit ausgezogener Spitze, in die das Destillat dann unmittelbar hineingedrückt wird. Überschüssiges Acetylchlorid und das gebildete Methylacetat werden bei etwa 350 mm und 60—70° Badtemperatur abgesaugt; der Ester ist wiederholt nach dem Zerstören des Säurechlorids isoliert und durch seinen Siedepunkt (57°) identifiziert worden. Ließ sich das Reaktionsprodukt nicht destillieren, so wurde alles Flüchtige im Hochvakuum abgepumpt und der Rückstand in eine ähnlich beschickte einfache Vorlage umgegossen und abgefüllt. Zur Entleerung wurden die Ampullen auf die betreffenden Gefäße luftdicht aufgesetzt und nach dem Abbrechen der Spitze leergesaugt; eine Teilung des Inhalts empfiehlt sich nicht.

Den Gehalt der Präparate an α-Methoxy-alkylchlorid ergibt zuverlässig nur die Bestimmung des leicht austauschbaren Halogens. Hierzu zertrümmerte ich eine der kleinen Kugeln entweder unter überschüssiger $^n/_{10}$-Kalilauge, der 25 ccm Methylalkohol zugesetzt waren, und titrierte nach gutem Umschütteln in verschlossener Flasche mit Methylorange als Indikator zurück (Methode a); oder ich zerdrückte das Kügelchen unter überschüssiger Methylatlösung, verdünnte mit Wasser, und bestimmte in der nach dem Verjagen des Methylalkohols filtrierten Lösung das Halogen durch Fällung oder titrimetrisch nach Volhard (Methode b). Die Ergebnisse nach beiden Methoden stimmen vorzüglich überein. Prinzipiell ist für jede Umsetzung das verwendete Präparat durch die Analyse eines gleichzeitig abgefüllten Musters auf seinen Gehalt neu kontrolliert worden.

Für die im folgenden vielfach notwendige Trennung von Acetal und Aldehyd wurde nach E. Fischer und Giebe[1]) verfahren, welche der Petrolätherlösung den Aldehyd durch Ausschütteln mit einer Lösung von Hydroxylamin in überschüssiger Lauge entziehen.

α-Methoxy-benzylchlorid (I).

76 g (= $^1/_2$ Mol) Benzaldehyd-dimethylacetal[2]) werden mit 78 ccm (= 1,1 Mol) frisch destillierten Acetylchlorids und

[1]) B. **30**, 3057 (1897).

[2]) Dargestellt nach W. Voss, A. **485**, 293 (1930). Bei größeren Ansätzen ist längeres Kochen zu empfehlen.

1 ccm Thionylchlorid gemischt. Man erwärmt $^1/_2$ Stunde in einem auf 55° gehaltenen Bad und läßt die gelb gewordene Lösung über Nacht bei Zimmertemperatur stehen. Nachdem Methylacetat und überschüssiges Acetylchlorid entfernt sind, wird im Hochvakuum bei möglichst niederem Druck und einer 100° nicht übersteigenden Badtemperatur *flott* destilliert; eine mit flüssiger Luft gekühlte Vorlage ist wegen der schwachen Chlormethylabspaltung (vgl. unten) unerläßlich. Nach einem geringen Vorlauf von 5—10 g (ein Gemenge von Benzaldehyd und seinem Dimethylacetal siedet unter gleichen Bedingungen bei 30—40°) geht die Hauptmenge sehr konstant unter 0,1 mm bei 71—72° als farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit über. Ausbeute: 60 g = 80 Proc. d. Th. Das Chlorid verbrennt mit stark rußender, grün gesäumter Flamme. Der Geruch ist charakteristisch stechend; es verursacht auf der Haut starkes Brennen. Man bewahrt in Eis auf; es hält sich dann mehrere Wochen, ohne Änderung des Gehalts.

0,2797 g Subst.: 0,6314 g CO_2, 0,1446 g H_2O. — 0,7746 g Subst.: 47,50 ccm 0,1 n-KOH (Methode a). — 0,4853 g Subst.: 0,4260 g AgCl (Methode b).

C_8H_9OCl	Ber.	C 61,34	H 5,79	Cl 22,65
	Gef.	„ 61,57	„ 5,78	„ 21,75 (a); 21,72 (b).

Aus den Werten für Chlor errechnet sich demnach ein Gehalt des Präparats von nur 96,1 Proz. an α-Methoxybenzylchlorid und 3,9 Proz. Benzaldehyd, was die Elementaranalyse nicht scharf zum Ausdruck bringt, zudem die bei relativ niederer Temperatur einsetzende Abspaltung von Chlormethyl leicht etwas zu niedere Kohlenstoffwerte bedingt (ber. für ein Gemisch obiger Zusammensetzung: C 62,05, H 5,79). Die an einem 95,6-proc. Präparat unmittelbar gemessene Dichte $d_4^{20} = 1{,}1319$ läßt sich unter der Voraussetzung rein additiver Änderung durch zugesetzten Benzaldehyd zu $d_4^{20} = 1{,}136$ berechnen, ist also größer als die des Aldehyds.[1])

In Kohlensäure-Äther erstarrt das Chlorid langsam zu farblosen Nadeln, die bei etwa — 24° schmelzen; der wahre Schmelzpunkt dürfte also etwas höher liegen. Über einen Gehalt der Präparate von 98,3 Proc. bin ich nie hinausgelangt, meist lag er später, als ich die Destillation besser

[1]) $d_4^{20} = 1{,}0498$ nach Beilstein, IV. Auflage.

beherrschte, zwischen 97 und 98 Proc., selten gegen 94 Proc.[1]) Wiederholtes Fraktionieren ist daher zwecklos; auch empfehlen sich keine größeren Ansätze wie der oben angegebene.

Der thermische Zerfall verläuft bei 110° noch ruhig und lieferte im Rückstand 94 Proc. d. Th. an Benzaldehyd (Siedep. 174—178°, Schmelzp. des Phenylhydrazons 156°), 91,7 Proc. d. Th. an Methylchlorid (aufgef. über 60-proc. KOH) und 1,9 Proc. des Chlors als HCl.

Umsetzung mit Wasser: Eine Ampulle, enthaltend 1,8856 g, wurde unter 50 ccm abs. Äthers zerdrückt und mit 100 ccm ätthergesättigtem Wasser geschüttelt.[2]) Verbrauch an 0,1 n-KOH von 25 ccm der wäßrigen Schicht nach 5 Sekunden: 24,34 ccm. Nach 5 Minuten und nach 12 Stunden war der Wert unverändert; vollständige Hydrolyse erfolgt also selbst in Äther praktisch momentan.

Rückbildung des Acetals erfolgt unter heftiger Reaktion beim Umsatz mit überschüssiger 5-proc. Methylat-Lösung.

α-Methoxy-benzylchlorid und Quecksilberchlorid.

Das Komplexsalz fällt nach wenigen Sekunden in weißen, zu Flocken vereinigten Nädelchen, wenn $2^1/_2$ Mol des Chlorids zu 1 Mol Quecksilberchlorid in 4-proc. ätherischer Lösung zugegeben werden. Man arbeitet unter den gelegentlich für solche Fälle empfohlenen Kautelen[3]), zentrifugiert 2—3mal mit nicht zu viel frischer, gleich konzentrierter ätherischer Quecksilberchloridlösung, gießt ab und trocknet; als Folge der großen Löslichkeit übersteigt die Ausbeute nicht 40 Proc. vom angewandten Alkylchlorid.

Die folgenden Reaktionen sind für die Auffassung des Salzes als Komplex des α-Methoxy-benzylchlorids beweisend: a) Gesättigte Kochsalzlösung löst es leicht unter Abscheidung öliger Tropfen von Benzaldehyd. Schmelzp. des Phenylhydrazons: 155—156°. b) 3 g wurden mit 50 ccm Methylatlösung zersetzt; das gebildete Acetal wurde nach Zugabe von Wasser in Petroläther aufgenommen und nach sorgfältigem Abpumpen des Lösungsmittels als Rohprodukt analysiert: 0,3116 g Subst.: 0,9029 g AgJ. OCH_3: gef. 38,29 Proc., statt ber. 40,79 Proc., entsprechend einem Gehalt an Acetal von 94 Proc. c) 4 g spalteten bei langsam bis auf 180° Badtemperatur gesteigertem Erhitzen 61 ccm CH_3Cl ab (0°, 760 mm).

---

[1]) Über die Gründe vgl. den theoretischen Teil.

[2]) Straus u. Hüssy, B. **42**, 2169 (1909).

[3]) Vgl. Straus u. Heyn, A. **445**, 103 (1925).

Zur quantitativen Analyse zersetzte ich 3—4 g getrocknetes Salz in indifferenter Atmosphäre mit Chlornatriumlösung und titrierte zunächst das hydrolysierte Halogen mit $^n/_{10}$-KOH; dann wurde im CO_2-Strom der gebildete Benzaldehyd vorsichtig mit Dampf übergetrieben, in einer essigsauren Lösung von Phenylhydrazin aufgefangen und unter den vorgeschriebenen Kautelen als Hydrazon zur Wägung gebracht.[1]) In der rückständigen Lösung wird das Quecksilber als Sulfid gefällt.

I. Gef. $^n/_{10}$-KOH: 13,77 ccm Hydrazon: 0,2463 g HgS: 2,0517 g

II. „ $^n/_{10}$-KOH: 18,25 ccm Hydrazon: 0,3340 g HgS: 2,1506 g

Mol-Verhältnis I. 1 : 1,09 : 6,2. II. 1 : 1,07 : 5,4.

Danach ist α-Methoxy-benzylchlorid als einzige organische Komponente erwiesen; unsicher bleibt die Zahl der gebundenen Moleküle $HgCl_2$, da nach der Art der Reinigung mit mechanisch anhaftendem Salz sicher gerechnet werden muß. Mit einem Gehalt von 5 Mol stimmen übrigens die voranstehend unter b und c angegebenen Ausbeuten an Umsetzungs- bzw. Spaltprodukten recht befriedigend überein. In diesem Zusammenhang sei übrigens auch auf die komplizierte Zusammensetzung des Komplexes aus Quecksilberchlorid und α-Methoxy-diphenyl-methylchlorid hingewiesen.[2])

Kondensationen mit α-Methoxy-benzylchlorid.

a) *Mit Acetophenon*: 13 g Chlorid (96-proc.) und 29 ccm (= 3 Mol) Acetophenon wurden etwas vorgekühlt und gemischt; die Temperatur stieg innerhalb einer Stunde von 6° bis auf 30°; gleichzeitig verfärbte sich die Masse langsam über blaustichig rot nach tief bordeaux-rot, und rauchte stark. Beim Behandeln mit Wasser und Äther ging sie goldgelb in diesen über; der Rückstand gab bei der Destillation im Hochvakuum neben Acetophenon 14,4 g = 94 Proc. d. Th. fast reines *Benzalacetophenon* als tiefgelbes, sofort hellgelb erstarrendes Öl. Siedep. 178—181°. Schmelzp. (roh) 52—55°, einmal aus Alkohol krystallisiert: 57° (Mischprobe).

In die wäßrige Lösung gehen geringe Mengen einer gelben fluorescierenden Substanz, die von Pikrinsäure in gelben Flocken (Schmelz-

---

[1]) Denner, Z. analyt. Ch. **29**, 228 (1890). Das sonst nicht übliche Übertreiben des Aldehyds ist hier durch die Gegenwart des Quecksilbersalzes geboten. Eine Kontrollbestimmung mit 0,5093 g reinem Benzaldehyd gab 1,0903 g Phenylhydrazon statt ber. 1,0915 g.

[2]) Straus und Blankenhorn, A. **415**, 253 (1917).

punkt 214 bis 216°) gefällt wird und offenbar ein Triaryl-pyryliumsalz darstellt.[1])

b) *Mit Aceton*: 19,45 g (96-proc.) in 45 ccm (= 5 Mol) Aceton, beide bei + 6° zusammengegeben, färbten sich rasch gelb, dann langsam über rot olivbraun; die Temperatur stieg bis 29°. Der nach dem Abpumpen des Acetons bleibende Rückstand ging mit roter Farbe in Äther. Wasser färbte sich beim Durchschütteln rot mit intensiver gelbroter Fluorescenz; mit Pikrinsäure fiel daraus ein rotes, unscharf schmelzendes Pikrat. Durch Destillation im Hochvakuum (1 mm) wurden aus der Fraktion Siedep. 40—100° 4,2 g = 26 Proc. d. Th. an *Benzalaceton* isoliert (Schmelzp. 38—40°, roh, aus verdünntem Alkohol 42°, Mischprobe), aus dem wesentlich von 115—120° übergehenden rotgelben Öl 4,2 g = 18 Proc. d. Th. Dibenzalaceton (Schmelzp. 105—108°, aus verdünntem Alkohol 112°, Mischprobe). 6,5 g blieben als dunkelbraunes Harz im Kolben. Bei weniger sorgfältiger Kühlung und bei verminderter Acetonmenge war die Harzbildung stärker; Bedingungen für einen glatteren Verlauf der Kondensation lassen sich zweifellos finden.

c) *Mit Acetaldehyd*: Molekulare Mengen beider Komponenten mischen sich unter starker, sofort einsetzender Erwärmung, so daß der Aldehyd abdestilliert. Wurde diese durch einen starken Aldehydüberschuß gemäßigt, oder wurde darüber hinaus noch mit Äther verdünnt, so konnte bei mehrfach wiederholten Versuchen neben Paraldehyd nur *Benzaldehyd* isoliert werden; die Art der Aufarbeitung ließ nicht erkennen, ob das Chlorid zunächst noch unverändert vorgelegen hatte. Bildung von *Zimtaldehyd* war dagegen festzustellen, als 8 g (= 2 Mol.) Chlorid und 1,2 ccm (= 1 Mol.) Acetaldehyd in 195 ccm $2^1/_2$-proc. ätherischer Quecksilberchloridlösung zusammengegeben wurden; die starke, in der Löslichkeit des Quecksilbersalzes bedingte Verdünnung ist der Reaktion natürlich wenig günstig. Die Lösung färbte sich leicht gelb,

[1]) Über ähnliche Beobachtungen vgl. Straus und Heyn, A. 458, 271 (1925). Auch die dort versuchte Erklärung trifft zu, da mit der Möglichkeit der Bildung von Benzalacetophenon-chlormethylat in der Schmelze durchaus gerechnet werden darf. Vgl. den theoretischen Teil.

verblaßte aber allmählich wieder und schied innerhalb von 3 Tagen 2,13 g organgegelbe, glänzende Nadeln ab, die aus dem Komplexsalz des α-Methoxy-cinnamylchlorids (V) bestanden.[1]) Sie gaben bei der Zersetzung mit Chlornatriumlösung ein stark nach Zimtaldehyd riechendes Öl, das in üblicher Weise als Phenylhydrazon identifiziert werden konnte. Gelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 166—167° (Mischprobe). Aus der ätherischen Lauge ließ sich durch die gleiche Behandlung neben Benzaldehyd eine höher siedende Fraktion gewinnen, die ebenfalls aus Zimtaldehyd bestand. Schmelzpunkt des Hydrazons 164°.

α-Methoxy-cinnamyl-chlorid (II).

Für die *Darstellung von Zimtaldehyd-dimethylacetal* ist nach meinen Erfahrungen die Umsetzung des Aldehyds mit salzsaurem Formiminoäther[2]) das einzige wirklich zuverlässige Verfahren und lohnt sich bei der guten Ausbeute trotz seiner Umständlichkeit. Sowohl bei der Acetalisierung mit Dimethylsulfit[3]) wie mit 1-proc. methylalkoholischer Salzsäure[4]) erhielt ich wohl gelegentlich reines Acetal, meist waren ihm aber, besonders bei größeren Ansätzen wechselnde, zum Teil recht erhebliche Anteile an Methoxy-hydrozimtaldehyd-acetal beigemengt; sie kommen im Siedepunkt der Präparate kaum zum Ausdruck und sind am sichersten durch die Methoxylbestimmung zu erfassen, mit der die verwandten Präparate daher stets kontrolliert worden sind. Auf diese die Acetalisierung begleitende Addition von Methylalkohol an die Äthylenbindung, die auf eine mit der 1,2-Addition der Halbacetalbildung konkurrierende 1,4-Addition zurückgeht, haben schon E. Fischer und Hoffa aufmerksam gemacht, glaubten sie aber durch ihr Temperaturerhöhung vermeidendes Arbeitsverfahren umgehen zu können. Ich bin, trotzdem ich die Bedingungen nach Konzentration der Säure, Temperatur und Dauer der Einwirkung vielfach änderte, vom Zufall abhängig geblieben. Die stets durchzuführende Reinigung des Acetals von beigemengtem Aldehyd verläuft hier wegen der Schwerlöslichkeit des Oxims nicht so glatt wie z. B. bei Benzaldehyd und erfordert wiederholtes Nachwaschen mit Natronlauge.

---

[1]) Über seine Entstehung aus Zimtaldehyd und aus α-Methoxybenzylchlorid bei Gegenwart von Quecksilberchlorid vgl. später.

[2]) L. Claisen, B. **31**, 1010 und 1016 (1898).

[3]) A. **485**, 293 (1931). Auf den Zimtaldehyd übertragen mit freundlicher Zustimmung von Herrn Dr. W. Voss.

[4]) E. Fischer und Hoffa, B. **31**, 1990 (1898).

Zur Darstellung des Chlorids werden 40 g Zimtaldehyd-dimethylacetal mit 40 ccm (= $2^1/_2$ Mol) frisch destilliertem Acetylchlorid und 1 ccm Thionylchlorid gemischt; die Lösung färbt sich gelb und erwärmt sich. Man verfährt weiter genau wie zur Darstellung des α-Methoxy-benzylchlorids, geht aber mit der Temperatur nicht über 50°. Statt zu destillieren, pumpt man schließlich alles Flüchtige durch mehrstündiges Erwärmen im Hochvakuum bei 30° Badtemperatur ab. Das so als Rückstand gewonnene bräunliche Öl wird in der beschriebenen Weise abgefüllt. Es ist eingeschmolzen bei 0° längere Zeit unverändert haltbar; der titrimetrisch ermittelte Gehalt schwankte bei den einzelnen Präparaten zwischen 88 und 92 Proc. Das Chlorid läßt sich nicht unzersetzt destillieren. Das zwischen 95 und 105° übergehende Destillat (p = 0,04 mm) bestand wesentlich aus Zimtaldehyd, mit einem Gehalt von nur 6 Proc. (bei einem zweiten Versuch 15 Proc.) an Chlorid, das auch durch das gelbe Quecksilberkomplexsalz (vgl. weiter unten) nachzuweisen war.

Der Siedepunkt des Chlorids ist auf etwa 105° zu schätzen, wenn er, gleich dem des α-Methoxy-benzylchlorids, etwa 35° über dem des zugehörigen Aldehyds liegt.[1])

α-Methoxy-cinnamylchlorid und Quecksilberchlorid (V).

Das Komplexsalz fällt aus ätherischer Lösung rasch in grünstichig gelben, aus feinsten Nädelchen bestehenden Flocken und ist besonders bei Gegenwart überschüssigen Quecksilberchlorids schwer löslich. Gelegentlich wurden Präparate von einem mehr rötlich-gelben Ton beobachtet; ob hier eine zweite Modifikation vorliegt, wie sie gelegentlich bei derartigen Quecksilberkomplexsalzen auftrat[2]), oder nur eine derbere Form der Abscheidung, ist nicht geklärt.

Am bequemsten erhält man das Salz, wenn man molare Mengen α-Methoxy-*benzyl*chlorid, Zimtaldehyd und Quecksilberchlorid in 2-proc. ätherischer Lösung zusammenbringt; die Reihenfolge ist gleichgültig. Es wird zentrifugiert und kann unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln mehrmals mit

[1]) Siedep.$_{0,04}$ des Zimtaldehyds: 67—69°.

[2]) Vgl. z. B. Straus und Heyn, A. **445**, 105 (1925).

reinem Äther in der Zentrifuge gewaschen werden. Es ist gegen Feuchtigkeit äußerst empfindlich und färbt sich leicht oberflächlich grau. Alkohol löst es leicht unter Entfärbung; Wasser fällt aus der Lösung die von Erdmann[1]) beschriebene farblose Quecksilberverbindung des Zimtaldehyds.

Zur Analyse wurde das Salz auf Kosten der Ausbeute nur mit der halben berechneten Menge Quecksilberchlorid dargestellt, um ein Mitreißen des Salzes bei der Fällung möglichst zu vermeiden. Es wurde mit warmem Wasser zersetzt; das hydrolysierbare Halogen wurde titriert, Gesamthalogen bzw. Quecksilber in getrennten Portionen gravimetrisch bestimmt, nachdem durch längeres Erwärmen die organische Substanz mit den Wasserdämpfen entfernt war.

0,7965 g Subst.: 0,7294 g AgCl. — 1,3379 g Subst.: 25,66 ccm $^n/_{10}$-KOH und 0,6951 g HgS.

	$C_{10}H_{10}OCl.HgCl_2$			
Ber.	Cl (labil) 7,81	Cl 23,43	Hg 44,18	
Gef.	„ „ 6,80	„ 22,65	„ 44,80	Hg : Cl = 1 : 2,86.
	$C_{10}H_{10}OCl.2HgCl_2$			
Ber.	Cl (labil) 4,89	Cl 24,45	Hg 55,21.	

Die Analyse läßt an der Zusammensetzung keinen Zweifel; ihre Mängel sind darauf zurückzuführen, daß beim Auswaschen des Salzes etwas der leicht löslichen Chloridkomponente allein herausgelöst wird.

Wie im theoretischen Teil ausgeführt ist, wurde das gleiche Salz zuerst beobachtet, wenn mit Quecksilberchlorid versetzte ätherische Lösungen von *α-Methoxy-benzylchlorid allein* längere Zeit *bei Luftzutritt* standen. Beim Erhitzen zerfiel das Komplexsalz ohne zu schmelzen unter Abspaltung von Chlormethyl. Chlornatriumlösung zersetzte es momentan unter Abscheidung von Zimtaldehyd. Schmelzp. des Phenylhydrazons: 168°. Beim Umsetzen einer größeren Menge mit 5-proc. Natriummethylatlösung wurde *Zimtaldehyd-dimethylacetal* rein isoliert. Siedep.$_{11}$: 124°.

0,1774 g Subst.: 0,4814 g CO_2, 0,1253 g H_2O. — 0,2484 g Subst.: 0,6570 g AgJ.

$C_{11}H_{14}O_2$	Ber. C 74,12	H 7,92	OCH_3 34,81	
	Gef. „ 74,04	„ 7,90	„ 34,95.	

Das Gleichgewicht α-Methoxy-benzylchlorid—Zimtaldehyd.

Molare Mengen α-Methoxy-benzylchlorid und Zimtaldehyd bzw. α-Methoxy-cinnamylchlorid und Benzaldehyd, zusammen jeweils 25—40 g, wurden in dünnwandige, zwei Ansätze tragende Ampullen eingesaugt,

[1]) B. **37**, 4572 (1904).

eingeschmolzen und in Eis gehalten. Man beginnt beim Einfüllen mit dem spezifisch schwereren Chlorid und erhält dadurch zunächst zwei Schichten, die das Abschmelzen ermöglichen, ehe durch kurzes Schütteln die Hauptumsetzung in Gang kommt; die Zeiten sind von da ab gerechnet. Für die Berechnung der Ansätze ist der titrimetrisch festgestellte Aldehydgehalt der Chloride in Rechnung gezogen, für die Umsetzung selbst mußte er als unvermeidlich mit in Kauf genommen werden. Die Gemische wurden nach 5 Minuten bzw. 15—20 Stunden untersucht; jeder Versuch ist zweimal durchgeführt.

Zur Umwandlung der Alkyl-chloride in die Acetale wurde die 6fache der berechneten Menge alkoholfreien Natriummethylats[1]) in einer geräumigen weithalsigen Flasche in 200 ccm gut getrockneten und in Kältemischung vorgekühlten Petroläthers (Siedep. 40—60°) aufgeschlämmt; die Ampulle wurde darin zertrümmert und das ganze nach dem Abklingen der Reaktion ohne weitere Kühlung 30 Minuten auf der Maschine geschüttelt.[2]) Die bei der Umsetzung entstehende beträchtliche Erwärmung läßt sich so ohne Gefahr abfangen. Man zersetzt jetzt mit Eis und Wasser, trennt die Petrolätherschicht quantitativ ab, entfernt aus ihr die Aldehyde durch wiederholtes Durchschütteln mit Hydroxylamin und stark überschüssigem Alkali und trocknet sie über Kaliumkarbonat. Zu beachten war, daß aus Zimtaldehyd bei dieser Behandlung braune, in beiden Schichten unlösliche, zähe Schmieren entstanden, die in wenig Methylalkohol aufzunehmen und durch wiederholtes Ausschütteln mit Petroläther von etwa zurückgehaltenem Acetal zu befreien waren. Der Petroläther wird abgesaugt; von dem Rückstand wird i. V. zunächst über eine Fraktionierkolonne nach Widmer das bis 100° Übergehende als Benzaldehydacetal abgetrennt (Fraktion I), dann wird in einen Claisenkolben übergespült und bis 160°[3]) das Zimtaldehydacetal aufgefangen; für beide Fraktionen wurde die Methoxylbestimmung der Berechnung des Reingehalts an Acetal zugrunde gelegt. Die Ergebnisse sind in den folgenden Tabellen (S. 22) zusammengestellt.

Die Acetale, die den durch die Umsetzung neugebildeten Chloriden entsprachen, wurden aus den verschiedenen Versuchen vereinigt, nochmals mit Hydroxylamin gereinigt und destilliert; die Analysen entsprechen dem Gesamtdestillat, keiner Mittelfraktion.

Benzaldehyd-dimethylacetal (I aus Vers. 5—8): Siedep.$_{14}$ 80—82°.
0,2422 g Subst.: 0,7368 g AgJ. — OCH_3 Ber. 40,79 Gef. 40,19.

Zimtaldehyddimethylacetal (II aus Vers. 1—4): Siedep.$_{15}$ 130—132°.

[1]) Bei 200—240° im Wasserstoffstrom getrocknet, vgl. Claisen und Ehrhardt, B. **22**, 1010 (1889). Pulvert man zu warm, so tritt leicht Verglimmen ein.

[2]) Diese Bedingungen für eine vollständige Überführung in Acetal sind an Petrolätherlösungen von reinem Chlormethylat festgelegt worden.

[3]) Unterbricht man früher, so bleibt Acetal im Rückstand.

I. α-Methoxy-benzylchlorid und Zimtaldehyd.

Versuch Nr.	1	2	3	4
Dauer	8 Min.[1])	5 Min.	16 Stdn.	15 Stdn.
A. *Chlorid*				
Einwage g	17,82	14,91	20,01	13,23
= rein g	16,93	14,24	18,97	12,64
B. *Fraktion I*				
g	11,05	10,36	9,97	7,05
% OCH_3	38,31	39,44	39,13	38,49
= g rein	10,38	10,01	9,56	6,56
= % von A	63,0	72,3	51,9	54,1
C. *Fraktion II*				
g	5,50	2,68	9,74	4,80
% OCH_3	28,94	28,07	27,63	31,35
= g rein	4,57	2,16	7,73	4,32
= % von A	23,7	18,3	35,8	37,6
D. *Gefunden*				
% Benzylchlorid	72,6	84,4	59,2	59,0
% Cinnamylchlorid	27,4	15,6	40,8	41,0

II. α-Methoxy-cinnamylchlorid und Benzaldehyd.

Versuch Nr.	5	6	7	8
Dauer	5 Min.	5 Min.	20 Stdn.	20 Stdn.
A. *Chlorid*				
Einwage g	12,0	14,10	14,03	11,60
= rein g	9,96	11,20	11,65	9,23
B. *Fraktion I*				
g	2,51	2,57	5,74	4,59
% OCH_3	38,70	37,68	39,40	38,80
= g rein	2,39	2,38	5,55	4,37
= % von A	28,6	25,4	57,2	56,8
C. *Fraktion II*				
g	7,17	8,21	5,08	4,37
% OCH_3	33,20	32,44	28,80	29,48
= g rein	6,85	7,64	4,19	3,70
= % von A	70,4	69,9	38,8	41,1
D. *Gefunden*				
% Benzylchlorid	29,0	26,7	60,8	58,0
% Cinnamylchlorid	71,0	73,3	39,2	42,0

[1]) Bei diesem Versuch war versehentlich die Reihenfolge der beiden Substanzen beim Einfüllen vertauscht worden, so daß sofort Mischung eintrat. Die dadurch bedingten Abweichungen in den gefundenen Werten deuten auf die hohe Anfangsgeschwindigkeit der Umsetzung hin.

0,1246 g Subst.: 0,3366 g CO_2, 0,0905 g H_2O. — 0,2762 g Subst.: 0,6953 g AgJ.

$C_{11}H_{14}O_2$	Ber.	C 74,12	H 7,92	OCH_3 34,84
	Gef.	„ 73,74	„ 8,13	„ 33,26.

Schmelzp. des zugehörigen Aldehyd-phenylhydrazons roh: 164 bis 167°, Mischprobe.

Das Gleichgewicht α-Methoxy-benzylchlorid—n-Butyr-aldehyd.

Für Ansatz und Aufarbeitung gelten die für den Umsatz mit Zimtaldehyd gegebenen Vorschriften. Beim Mischen der Schichten trat merkliche Erwärmung ein, die durch sofortiges Einsetzen in Eis gebremst wurde. Das aliphatische Acetal ist auch über einen gut wirkenden Aufsatz vom niedrig siedenden Petroläther nicht ohne Verlust zu trennen.

a) *α-Methoxy-benzylchlorid und Butyraldehyd*:

Nach 5 Minuten: Aus 19,7 g Chlorid (96-proc.) und 10,6 ccm (= 1 Mol) Butyraldehyd sind isoliert worden:

6,55 g rohes *Butyr-acetal.* Siedep.$_{112}$ 50—90° (Hauptmenge 60—70°).

0,2030 g Subst.: 0,7596 g AgJ. Gef. OCH_3 49,44 statt ber. 52,53, daraus berechnet 6,15 g Reinacetal, entsprechend 43 Proc. Umsatz.

4,11 g rohes *Benzaldehydacetal.* Siedep.$_{12}$: 60—100° (Hauptmenge 75 bis 80°) entsprechend 2,67 g rein.

Von einem im Rückstand bleibenden goldgelben Öl (4,4 g) gingen $^2/_3$ von 100—140° gleichmäßig über.

Nach **20** *Stunden*: Aus 16,9 g Chlorid (96-proc.) und 9,2 ccm Aldehyd. Die Mischung hatte sich hellbraun gefärbt. Isoliert: 6,22 g rohes Butyracetal. Siedep.$_{318}$ 60—90° (Hauptmenge 83°).

0,2077 g Subst.: 0,7545 g AgJ. Gef. OCH_3 47,99 statt ber. 52,53, daraus berechnet 5,67 g Reinacetal, entsprechend 46 Proc. Umsatz. Die Rohacetale aus beiden Versuchen wurden vereinigt, und nochmals mit Hydroxylamin und Alkali gereinigt. Siedep.$_{110}$ 60°, Siedep.$_{756}$ 112°.

0,2104 g Subst.: 0,8270 g AgJ. OCH_3 Ber. 52,53 Gef. 51,93.

Der bei der Verseifung entstehende Aldehyd wurde als Dinitrophenylhydrazon identifiziert.[1]) Prachtvolle, leuchtend goldgelbe Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 121—122°. Mischprobe.

b) *α-Methoxy-butylchlorid*[2]) *und Benzaldehyd.*

Nach **10** *Minuten*: Aus 10,5 g Chlorid (88,5-proc.) = 9,36 g rein und 9,1 ccm (= 1 Mol) Aldehyd isoliert: 5,55 g *Butyracetal.* Siedep.$_{107}$

[1]) Allan, Am. Soc. **52**, 2955 (1930).

[2]) Über seine Darstellung vgl. eine spätere Arbeit.

50—60° = 4,92 g rein (gef. OCH_3 46,58 Proc.) und 0,85 g *Benzaldehydacetal* = 0,4 g rein (gef. OCH_3 35,18 Proc.) entsprechend einem Umsatz von 3,4 d. Th.

Nach 48 *Stunden*: Aus 11,9 g Chlorid = 10,6 g rein und 8,8 ccm Aldehyd; das Gemisch war dunkelbraun. Isoliert: 2,66 g Butyracetal und 0,46 g *Benzaldehyd*acetal = 0,25 g rein. Die Menge der höhersiedenden Nebenprodukte war diesmal auf über 10 g gestiegen, von denen $^3/_5$ wieder von 100—150° als gelbes Öl übergingen.

Die kleinen Mengen isolierten Benzaldehyd-acetals waren von beigemengtem Ester durch Behandeln mit methylalkoholischem Kali gereinigt. Siedep.$_{753}$ 194° (nach Siwoloboff bestimmt). Bei der Verseifung entstand Benzaldehyd. Schmelzpunkt des Phenylhydrazons 154—155°, Mischprobe.

α-Methoxy-benzylchlorid und Benzalacetophenon.

3,6 g Keton, in 10 ccm Äther teilweise gelöst, gingen auf Zugabe von 2,7 g = 1 Mol des Chlorids unter Vertiefung der Farbe rasch völlig in Lösung. Auf Zugabe von 130 ccm 4-proc. ätherischer Quecksilberchloridlösung fielen rasch gelbe Flocken, die sich innerhalb von 2 Tagen noch stark vermehrten. Der zentrifugierte und gewaschene Niederschlag gab bei der Zersetzung mit Methylatlösung[1]) 0,35 g krystallisierten Rückstand, daraus durch Anreiben mit Methylalkohol 0,25 g Benzalacetophenon-dimethylacetal.[2]) Schmelzp. 40—41°. Mischprobe 44—45,5°. Aus der ätherischen Lauge wurden 85 Proc. des Ketons zurückgewonnen.[1])

32,33 mg Subst.: 95,48 mg CO_2, 21,1 mg H_2O.

$C_{17}H_{18}O_2$ Ber. C 80,54 H 7,14 Gef. C 80,54 H 7,30.

Ähnliche Versuche mit *Dibenzalaceton* und *Dianisalaceton* führten zu keinem Ergebnis; die bekannten Acetale waren nie zu fassen.[3])

[1]) Vgl. Straus u. Heyn, A. **458**, 302 (1927). [2]) A. **415**, 249 (1917).

[3]) Straus u. Heyn, A. **458**, 301 u. 294. Ich habe nach den dortigen Angaben (S. 303) mir das Dibenzalaceton-dimethylacetal für einen etwaigen Vergleich dargestellt und den Schmelzpunkt nicht unwesentlich höher, konstant und scharf zu 63—63,5° (korr.) gefunden (bisherige Angabe 55—56°).

39,46 mg Subst.: 117,75 mg CO_2, 24,8 mg H_2O.

$C_{19}H_{20}O_2$ Ber. C 81,39 H 7,19 Gef. C 81,38 H 7,03.

Bei der Verseifung entstand Dibenzalaceton. Schmelzp. 111,5—112°. Ob hier eine zweite Modifikation vorliegt, muß dahingestellt bleiben. Das Acetal war von vornherein sehr rein und frei von Quecksilberverbindungen, krystallisierte freiwillig und bedurfte keiner Vakuumdestillation.

Monochlor-dimethyläther und Benzaldehyd.

Verwendet wurden Gemische aus 15 g Benzaldehyd und 10 ccm (= 1 Mol) Mono-chlor-dimethyläther (VI)[1]), die sich beim Zusammengeben leicht bräunten, aber nicht merklich erwärmten. Nach dem Abpumpen des bei Zimmertemperatur Flüchtigen wurde als erste Fraktion *Benzaldehyd-dimethylacetal* unter Benutzung eines Aufsatzes nach Widmer bis 100° aufgefangen. Es wurde durch Behandeln mit methylalkoholischem Kali gereinigt. Isoliert: 0,18 und 0,30 g Benzoesäure (1 Proc. und 1,7 Proc. vom Aldehyd).

Das höher Siedende (Fraktion II) ist aus einem gewöhnlichen Claisenkolben zu destillieren und geht mit ganz geringem Rückstand von 100—115°, in der Hauptmenge bereits sehr konstant um 110° über.

Die Tabelle gibt die Ausbeute in ihrer Abhängigkeit von der Versuchsdauer, bezogen auf den angewandten Aldehyd:

Dauer	I		II	
	g	Proc.	g	Proc.
5 Min.	2,36	11	4,0	15,5
24 Stdn.	1,72	8	7,13	27,6
$2^1/_2$ Tage	wenige Tropfen		10,1	39,4

I. *Benzaldehyd-dimethylacetal*: Aus beiden Versuchen vereinigt und, *ohne* nochmalige Reinigung mit Hydroxylamin, destilliert. Siedep.$_{14}$ 92—94°.

0,2527 g Subst.: 0,7579 g AgJ. OCH_3 Ber. 40,79 Gef. 39,62.

II. *Benzaldehyd-methyl-methoxymethyl-acetal* (VIII): Das rohe, aus mehreren Versuchen gesammelte Acetal wurde in Petrolätherlösung nochmals durch die übliche Behandlung mit Hydroxylamin und Alkali von etwa beigemengtem Aldehyd gereinigt, über Kaliumcarbonat getrocknet und i. V. über eine Kolonne nach Widmer destilliert. Siedep.$_{12}$ 109—110°. Angenehm riechendes, farbloses Öl, das aber recht empfindlich ist und an der Luft bald nach Formaldehyd und Benzaldehyd riecht; sofort erfolgt Spaltung in die beiden Aldehyde beim Erwärmen mit verdünnten Säuren.

[1]) Litterscheid, A. **330**, 110 (1904). Siedep. 59—60°.

36,07 mg Subst.: 87,12 mg CO_2, 25,1 mg H_2O. — 0,2626 g Subst.: 0,6745 g AgJ.

$C_{10}H_{14}O_3$	Ber.	C 65,91	H 7,75	OCH_3 34,05
	Gef.	„ 65,87	„ 7,79	OCH_3 33,94.

Zur quantitativen Bestimmung des in dem Acetal enthaltenen Benzaldehyds wurde dieser aus einer mit $2^1/_2$-proc. Schwefelsäure verseiften Probe mit Dampf übergetrieben, in essigsaurer Phenylhydrazinlösung aufgefangen und als Hydrazon mit den vorgeschriebenen Kautelen[1]) zur Wägung gebracht.

1,0777 g gaben 1,1566 g Hydrazon = 0,6255 g Aldehyd.

Aldehyd Ber. 58,22 Gef. 58,04.

Um festzustellen, ob das primär bei der Umsetzung zu erwartende Chlorid(VII) zu isolieren ist, wurde ein verdoppelter Ansatz nach 14 Tagen unmittelbar im Hochvakuum von 0,1 mm destilliert. Das farblose, nicht einheitliche Destillat (31 g, Siedep. 60—75°) gab, mit Methylat umgesetzt, 3 g des gesuchten Acetals. Demnach muß ein kleiner Teil des gesuchten Chlorids die Destillation unzersetzt überstanden haben.

Diphenyl-methoxy-methylchlorid (IV).

Die Versuche bezweckten die Isolierung des freien Chlorids, das bisher nur als Komplex mit Quecksilberchlorid[2]) vorlag.

Ich bediente mich eines kleinen Rundkolbens, dessen eingeschliffener Stopfen drei Ansätze trug, einen wagerechten mit Hahn zum Ansatz der Pumpe, und zwei senkrechte, davon den einen zur Aufnahme der Siedecapillare, den anderen zur Einführung eines Tropftrichters, dessen bis zum Boden geführtes Rohr durch ein T-Stück mit Hahn gleichzeitig als Gaszuleitung diente. Ausgangsmaterial war Benzophenon-dimethylacetal. Über die Menge des gebildeten Chlorids orientierte das beim Erhitzen des Umsatzproduktes abgespaltene Chlormethyl, das mit geringem Fehler über 60-proc. Kalilauge aufgefangen werden kann, ferner das dann im Rückstand neben Keton noch vorhandene Acetal, da beide mit Alkohol leicht zu trennen sind.

3 g Acetal in 10 ccm Benzol werden unter Eiskühlung mit 2,6 g Phosphorpentachlorid in 35 ccm Benzol versetzt[3]); nach 15 Minuten wird alles Flüchtige durch 4stündiges Absaugen im Hochvakuum entfernt. Das Chlorid bleibt als hellgelbes, meist etwas trübes Öl zurück, das bei —40° glasig erstarrte,

[1]) Denner, a. a. O.

[2]) Straus u. Blankenhorn, A. **415**, 252 (1917).

[3]) Mit Acetylchlorid ist die Umsetzung sehr unvollständig.

aber nicht krystallisierte. Aus dem Rückstand nach der Zersetzung wurde das Keton mit Äther und Wasser isoliert.

Gef. I. 283 ccm CH_3Cl (19°, 750 mm) = 262 ccm korr. = 88,5 Proc. d. Th. — II. 276,4 ccm CH_3Cl (21°, 758 mm) = 256,5 korr. = 87,2 Proc. d. Th. und 2,413 g (ber. 2,395) Keton. Schmelzp. (roh) 46—48°.

Aus einem gleichen Ansatz wurde das Chlorid mit 5-proc. Methylatlösung in das Acetal zurückverwandelt. Isoliert: 2,87 g von 95 Proc. Gehalt (OCH_3-Bestimmung) = 90 Proc. d. Th. In der alkalischen Lösung wurden 0,287 mg Phosphor gefunden.

Das feste Acetal wird von trockenem Chlorwasserstoff nicht angegriffen; in Lösung tritt, schon durch deutliche Erwärmung erkennbar, Umsetzung ein, die am schwächsten in Benzol, am energischsten in Petroläther und Schwefelkohlenstoff zu sein scheint. Sie bleibt aber infolge des sich einstellenden Gleichgewichts bei längerem Durchleiten von Chlorwasserstoff unvollständig (50—60 Proc.). Setzt man der Ätherlösung aber von vornherein Quecksilberchlorid zu, so fällt unter Erwärmung das Komplexsalz in reichlicher Menge.[1]) Thionylchlorid und Acetylchlorid wirken auf Lösungen des Acetals in gelinder Wärme kaum ein; energischer reagiert Phosphortrichlorid.

Kondensationsversuche mit Acetophenon verliefen nicht glatt; Gemenge der beiden Substanzen reagierten unter Erwärmen mit starker Verfärbung; durch Destillation im Hochvakuum war neben viel Benzophenon, Dypnon und Triphenylbenzol, das erwartete Phenyl-benzalacetophenon in den höchstsiedenden Anteilen nur als Phenylhydrazon nachzuweisen. Schmelzp. 214—218° statt 220—222°, Mischprobe.

Herrn Prof. Dr. F. Straus möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und sein reges Interesse an ihrer Durchführung meinen ergebensten Dank aussprechen.

[1]) Ob hier eine reine Gleichgewichtsstörung vorliegt, oder der energischere Umsatz mit einer komplexen Quecksilber-chlorid-chlorwasserstoffsäure, bleibt dahingestellt.

Lebenslauf

Am 16. Februar 1905 wurde ich in Schlehen (Tarnowo), Kreis Posen-West, als Sohn des prakt. Arztes Dr. med. Robert Heinze geboren. Ich besuchte zunächst die Elementarschule in Friedeberg am Queis und nach der Übersiedlung meiner Eltern nach Breslau ab Ostern 1914 die hiesige Bender-Oberrealschule, die ich Ostern 1922 mit dem Reifezeugnis verließ. Anschließend studierte ich an der Technischen Hochschule Breslau Chemie und bestand 1925 die Diplom-Vorprüfung und 1929 die Diplom-Hauptprüfung mit Auszeichnung. Seit April 1927 bin ich am Organisch-Chemischen Institut dieser Hochschule als Assistent tätig.